第 51 卷 第 6 期 金属学报 Vol.51 No.6
2015 年 6 月 第 762−768 页 ACTA METALLURGICA SINICA Jun. 2015 pp.762−768

$La_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{11.44}Si_{1.56}H_y$合金及其粉末粘结块体的磁热效应*

慕利娟[1,2,3] 黄焦宏[3] 刘翠兰[3] 程 娟[3] 孙乃坤[4] 赵增祺[3]

1) 内蒙古工业大学材料科学与工程学院, 呼和浩特 010051
2) 内蒙古科技大学数理与生物工程学院, 包头 014010
3) 包头稀土研究院, 包头 014030
4) 沈阳理工大学理学院, 沈阳 110159

摘 要 对$La_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{11.44}Si_{1.56}$合金进行饱和吸氢, 之后在不同放氢温度($T_d$=200~250 ℃)下进行3 h放氢处理, 得到H含量不同即具有不同Curie温度(T_C)的氢化物, 对其相结构和磁热效应进行测试分析. 结果表明, 合金在吸氢前后有相同的相结构, 主相为$NaZn_{13}$型立方结构, 同时含有少量α-Fe杂相; 随着放氢温度的提高, T_C近似线性的降低; 由于H原子的引入消弱了一级巡游电子变磁(IEM)转变, 等温磁熵变较母合金有所降低, 当T_d>230 ℃时, 磁熵变随着放氢温度的升高明显降低, 磁滞减小, 当T_d=250 ℃时, 磁熵变曲线宽化, 一级相变特性弱化. 饱和吸氢后的$La_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{11.44}Si_{1.56}H_y$粉末经固化后得到的粘结样品在0~1.5 T的磁场下, 绝热温变和等温磁熵变的最大值分别达到2.7 K和7.5 J/(kg•K).

关键词 $La_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{11.44}Si_{1.56}H_y$, 吸氢, 放氢, 粉末粘结, 磁热效应

中图法分类号 TM271, TB64 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2015)06-0762-07

MAGNETOCALORIC EFFECT OF $La_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{11.44}Si_{1.56}H_y$ ALLOY AND POWER BONDED BLOCK

MU Lijuan[1,2,3], *HUANG Jiaohong*[3], *LIU Cuilan*[3], *CHENG Juan*[3], *SUN Naikun*[4], *ZHAO Zengqi*[3]

1) School of Materials Science and Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051
2) School of Mathematics, Physics and Biological Engineering, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010
3) Baotou Research Institute of Rare Earth, Baotou 014030
4) School of Science, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159

Correspondent: HUANG Jiaohong, professor, Tel: (0472)5179269, E-mail: jiaohongh@sina.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.51261001) and Liaoning Provincial Natural Science Foundation (No.2013020105)

Manuscript received 2014−08−28, in revised form 2015−01−15

ABSTRACT Recently, La(Fe, Si)$_{13}$-based magnetic refrigeration materials have been widely explored due to the advantages of giant magnetocaloric effect (MCE), tunable Curie temperature (T_C), low cost of raw materials and excluding deleterious elements compared to other room-temperature giant MCE materials such as $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$, $MnFeP_{0.45}As_{0.55}$ and MnAs based compounds. In this work, in order to shift the T_C to around room temperature and maintain the large MCE, the method of absorbing hydrogen was employed. $La_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{11.44}Si_{1.56}$ hydride was prepared by saturated hydrogen absorption and then hydrogen contents and T_C of the hydrides were controlled by subsequent dehydrogenation at different temperatures (T_d=200~250 ℃ for 3 h). The phase structure and magnetocaloric effect were investigated. The results show that the samples possess the cubic $NaZn_{13}$-type structure with a small

* 国家自然科学基金项目51261001和辽宁省自然科学基金项目2013020105资助
收到初稿日期: 2014−08−28, 收到修改稿日期: 2015−01−15
作者简介: 慕利娟, 女, 1978年生, 副教授, 博士生
DOI: 10.11900/0412.1961.2014.00473

amount of α-Fe as impurity phase. T_C exhibits an approximately linear decrease with increasing the dehydrogenation temperature. The isothermal magnetic entropy change (ΔS_m) of the hydrides decreases compared with the parent compound, which is mainly attributed to the fact that the field-induced itinerant-electron metamagnetic transition has been weakened upon hydrogen absorption. For the sample desorbed hydrogen at temperatures above 230 ℃, ΔS_m is remarkably decreased and favorably the magnetic hysteresis loss has been reduced simultaneously. With further increasing the temperature to 250 ℃, ΔS_m curve is broadened, weakening the characteristic of the first-order phase transition. Due to the intrinsic brittleness of hydrides, the preparation of a certain shape is of great importance for practical application. For a magnetic field change of 1.5 T, the maximum adiabatic temperature change (ΔT_{ad}) and ΔS_m for the bonded block of fully hydrogen absorption $La_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{11.44}Si_{1.56}$ hydride are about 2.7 K and 7.5 J/(kg·K), respectively, which are larger than those of La(Fe, Co, Si)$_{13}$ materials in the same magnetic field change range. In conclusion, the bonded $La_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{11.44}Si_{1.56}$ hydrides with good MCE and different T_C have been successfully prepared and will be very useful for the practical application of layered magnetic refrigerants at ambient temperature under low field change in magnetic refrigerators.

KEY WORDS $La_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{11.44}Si_{1.56}H_y$, hydrogen absorption, dehydrogenation, power bond, magnetocaloric effect

磁制冷作为一种新型、高效节能、环境友好的制冷技术得到了人们的广泛关注, 有望取代传统的气体压缩制冷技术用于日常生活, 如空调、食物保鲜冷藏等. 磁制冷技术是采用磁性材料作为制冷工质, 把磁性材料的磁热效应(magnetocaloric effect, MCE)应用于制冷领域的技术. 磁热效应是磁性离子系统在施加磁场与去除磁场过程中所出现的热现象, 是由外磁场的变化引起材料自身的磁熵改变, 同时伴随着材料吸放热的过程. 磁制冷的基本原理就是借助磁制冷材料的磁热效应来达到制冷的目的. 表征材料磁热效应有2个指标: 材料在不同外加磁场条件下的磁有序温度点(如Curie温度 T_C)的等温磁熵变(ΔS_m)和材料在该温度下绝热磁化时温度的变化, 即绝热温变(ΔT_{ad}).

1997年, Pecharsky 和 Gschneidner[1]发现了具有一级相变的 $Gd_5Si_2Ge_2$ 合金在室温区的巨磁热效应, 这是在室温磁制冷材料方面研究的一个重要的里程碑, 也掀起了人们研究室温磁制冷材料的热潮. 在此之前, 主要是以金属 Gd (T_C=293 K)作为室温磁工质进行磁制冷机的实验研究, 但Gd是二级相变材料, 具有较小的磁热效应. 随后, 具有大的磁热效应的金属间化合物陆续被发现, 如 $NaZn_{13}$ 型 La (Fe, Si)$_{13}$ 基合金[2,3]、Fe_2P 型 MnFeP(As, Ge, Si)合金[4~6]及Ni-Mn基Heusler合金[7]等. 其中, La(Fe, Si)$_{13}$ 基合金原材料价格低廉, 无毒无污染, 磁熵变可以达到Gd的3倍, 最有希望实用化, 但其 T_C 在190 K附近, 远远没有达到室温, 为了进一步提高该合金的磁热效应, 采用添加稀土元素RE (RE=Ce, Pr, Nd)部分替代La的方法使合金获得了巨磁热效应[8]. 为了显著提高 T_C, 添加Co替代部分Fe形成La(Fe, Co, Si)$_{13}$ 合金, 其 T_C 可以提高到室温附近, 该合金是典型的二级相变材料, 磁熵变明显降低, La(Fe, Co, Si)$_{13}$ 材料已经可以规模化制备并用于磁制冷机试验, 其相对制冷能力与传统的金属Gd接近[9~11]. 目前, 为了得到磁热效应远大于Gd, 且 T_C 在室温附近的La(Fe, Si)$_{13}$ 基材料, 使材料吸氢是一种非常有效的方法[12,13]. Fujita 和 Fukamichi[14]报道了 La($Fe_{0.88}Si_{0.12}$)$_{13}$ 及其氢化物 La($Fe_{0.88}Si_{0.12}$)$_{13}H_y$ 的磁热性能, T_C 从 y=0的195 K升高到 y=1.6的330 K, 最大磁熵变和绝热温变几乎保持不变. 吸氢量的多少可以通过调节吸氢温度和压力来控制, 进而得到不同 T_C 的 La(Fe, Si)$_{13}H_y$ 氢化物, 但是调试吸氢工艺过程复杂、成本较高, 所以可以采用先吸氢后放氢的方法来调节合金的 T_C. 放氢之后材料处于非饱和的氢化状态, H_2 在其 T_C 环境下放置一段时间会进行分解而变得不稳定[15,16], 这会影响其在制冷机中的应用, 但 Zimm 和 Jacobs[17]的研究发现, 在磁制冷系统中, 可以通过一个60 ℃的热循环恢复过程来解决氢化材料不稳定的问题, 这为 La(Fe, Si)$_{13}H_y$ 在磁制冷系统中的应用提供了有利的保障.

本工作在相同的放氢时间、不同的放氢温度下对氢化物进行了放氢处理, 得到不同 T_C 的氢化物, 分析放氢温度对磁热性能的影响. 由于吸氢后的样品脆化、近似粉末状, 不能直接用于磁制冷机中, 所以, 一般把磁工质做成颗粒或片状, 如Gd颗粒、Gd片和La(Fe, Co, Si)$_{13}$ 薄片等[10,18~20]. 实验中, 采用环氧树脂粉末粘结技术, 制备 $La_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{11.44}Si_{1.56}H_y$ 块体, 研究粘结块体的磁热效应.

1 实验方法

实验所用的原材料La和Ce的纯度为99%(质

量分数, 下同), Fe和Si的纯度分别为99.9%和99.99%. 按$La_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{11.44}Si_{1.56}$化学配比放入SK-BYL型高频感应炉中熔炼, 之后将熔炼后的铸锭放入高真空热处理炉中, Ar气保护, 在1200 ℃下退火30 h得到母合金. 将母合金砸碎成颗粒度均匀的小块在氢压为0.2 MPa, 温度为280 ℃的条件下吸氢5 h, 得到饱和氢化物. 将饱和氢化物放入高真空热处理炉中, Ar气保护下分别在200, 210, 220, 230, 240和250 ℃保温3 h, 进行放氢实验, 得到H含量不同的氢化物. 将吸氢后的饱和$La_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{11.44}Si_{1.56}H_y$粉末样品轻微研磨, 经过筛分得到0.2 mm以下的粉末颗粒. 将粉末颗粒与环氧树脂(质量分数为2%)混合, 在700 MPa的压力下, 压铸成直径为12 mm, 高为16 mm的圆柱状块体, 固化后得到粘结块体, 之后通过切割获得不同厚度的薄片.

利用X'Pert Pro型X射线衍射仪(XRD)进行物相分析; 氢含量采用STA449C型同步热分析仪测出的热重(TG)曲线进行计算得出; 样品的热磁曲线(M-T, M是样品的磁化强度, T是外界温度, 平衡态时与样品温度相等)、等温磁化曲线(M-H, H是外加磁场)由LakeShore7407型振动样品磁强计(VSM)测定; ΔT_{ad}通过自制的XHY型磁热效应直接测量仪采用升温降磁场测得.

2 结果与讨论

图1是$La_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{11.44}Si_{1.56}$合金及其氢化物的室温XRD谱. 可以看出, 合金在吸氢前后有相同的相结构, 主相为$NaZn_{13}$型立方结构, 同时含有少量α-Fe杂相. 氢化物$La_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{11.44}Si_{1.56}H_y$的衍射峰较吸氢前向低角度明显偏移, 由于H原子作为间隙原子进入合金晶格中, 导致合金的晶格常数增大, 晶胞体积膨胀[3]. 可以计算得晶格常数由1.147 nm增加至1.158 nm. 而吸氢前后α-Fe相的衍射峰位没有发生变化, 表明α-Fe杂相不吸氢, $NaZn_{13}$主相为合金的吸氢相. 间隙H原子的进入会导致磁性原子Fe-Fe间距离增加及原子间的交换作用增强, 从而会导致合金的T_C升高, 同时也会引起合金磁性能的变化.

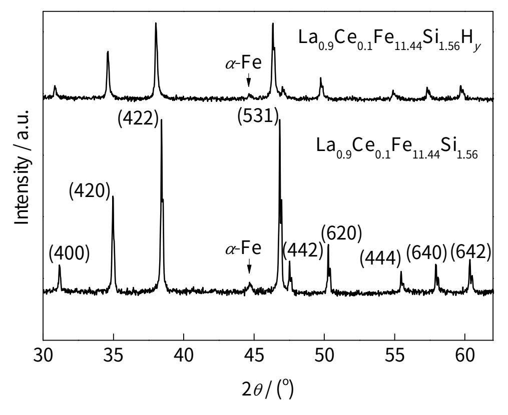


图1 $La_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{11.44}Si_{1.56}$合金及其氢化物的室温XRD谱

Fig.1 Room temperature XRD spectra for $La_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{11.44}Si_{1.56}$ alloy and $La_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{11.44}Si_{1.56}H_y$

为了确定吸氢后氢化物$La_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{11.44}Si_{1.56}H_y$的氢含量, 测量了氢化物的TG曲线, 结果如图2所示. 可以看出, 在200~420 ℃, 氢化物一直处于失重状态, 其失重分数约为0.19%, 可以估算出y=1.56.

图3是$La_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{11.44}Si_{1.56}$合金吸氢前后的热磁曲线及由在$T_C$附近测试的等温磁化曲线通过Maxwell方程计算得出的等温磁熵变曲线图. T_C可以由M-T曲线中求dM/dT的极小值确定, 在T_C处出现磁矩突变, 发生了由铁磁性向顺磁性的转变, 预示着有较大的磁熵变. $La_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{11.44}Si_{1.56}$合金的$T_C$由吸氢前的195 K升高到了吸氢后的315 K, 增加了120 K, 且达到室温附近; 磁熵变由13.75 J/(kg·K)变为10.35 J/(kg·K), 这是由于吸氢消弱了一级巡游电子变磁(IEM)转变特性[21], 磁熵变虽然有所降低, 但仍保持较大的值. 引入的H原子未改变IEM转变行为, IEM转变与Fe3d电子的能带性质有关, 间隙H原子对Fe3d电子Fermi面附近的能态密度影响较小, 从而仍可保持大的磁熵变.

为了得到具有不同T_C的氢化物, 且其T_C在室温附近, 对氢化物进行了不同温度的退火处理. 由于H_2在150 ℃以上变得不稳定[22], 将从合金中放出, 导致H含量会有所降低, 所以可以采用放氢的方法来调节H含量从而控制T_C. 图4a是饱和氢化物$La_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{11.44}Si_{1.56}H_y$在放氢温度分别为200, 210, 220, 230, 240和250 ℃退火保温3 h的热磁曲线, 外加磁场为0.05 T; 由合金的T_C和放氢温度T_d之间的关系(图4b)可知, 放氢后氢化物的T_C分别为303, 294, 289, 285, 281和271 K.

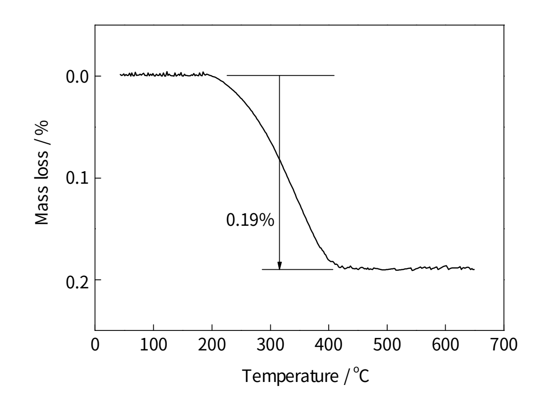
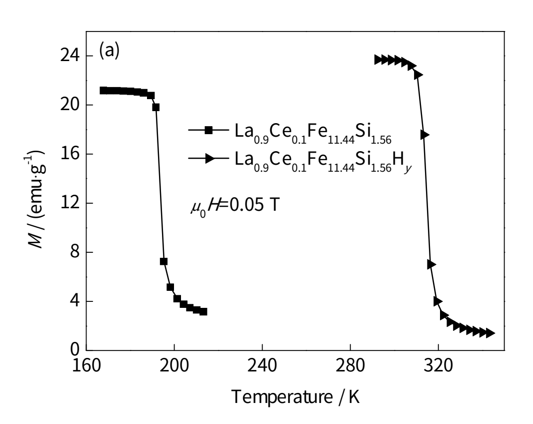


图2 $La_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{11.44}Si_{1.56}H_y$的热重(TG)曲线

Fig.2 Thermogravimetric (TG) curve of $La_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{11.44}Si_{1.56}H_y$

$La_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{11.44}Si_{1.56}$ 饱和氢化物的 T_C 为315 K, 在200 ℃, 3 h条件下放氢后, T_C 降为303 K; 当放氢温度提高到250 ℃时, T_C 降到0 ℃以下. 保持放氢时间不变, 逐渐提高放氢温度, 所得氢化物的 T_C 持续降低, 原因是H原子是以间隙原子的方式存在于合金晶格之中, 随着放氢温度的升高, H原子会逐渐溢出, 使得氢化物的 T_C 逐渐降低. 可以看出, 随着放氢温度的升高, T_C 近似线性的降低.

图5a和6a是 $La_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{11.44}Si_{1.56}H_y$ 在200和250 ℃放氢3 h后在各自 T_C 附近测得的等温磁化曲线, 测量温度间隔为2 K, 外加变化磁场为0~1.5 T, 图5b和6b是其对应的Arrott曲线. 从磁化曲线可以看出,



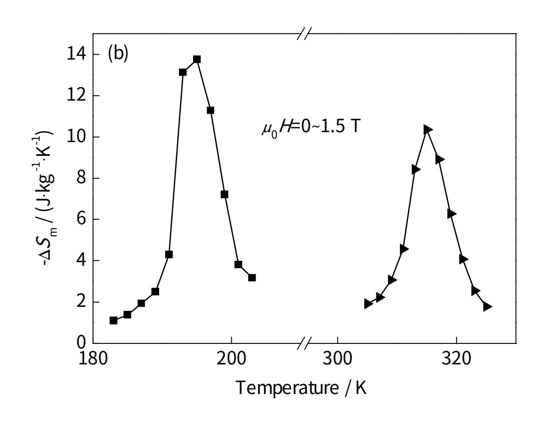
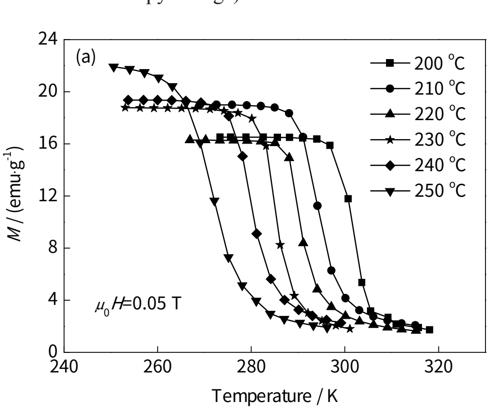


图3 $La_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{11.44}Si_{1.56}$ 合金及其氢化物的热磁和等温磁熵变曲线

Fig.3 Magnetization-temperature (M-T) (a) and isothermal magnetic entropy change (b) curves of $La_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{11.44}Si_{1.56}$ and the hydride (μ_0—permeability of vacuum, H—magnetic field intensity, M—magnetization, ΔS_m—isothermal magnetic entropy change)



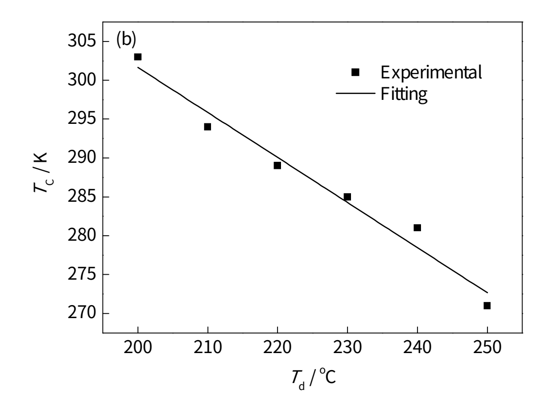
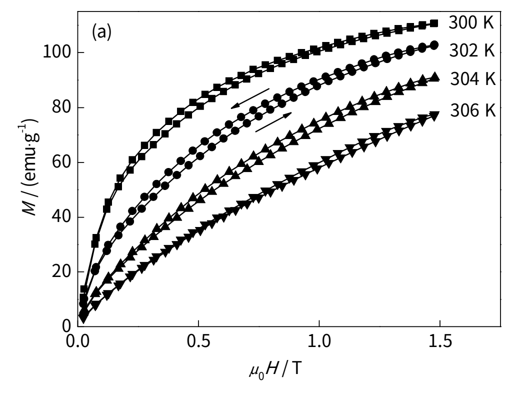


图4 $La_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{11.44}Si_{1.56}H_y$ 在不同温度放氢3 h的热磁曲线与Curie温度 T_C 和放氢温度 T_d 之间的关系

Fig.4 M-T curves of $La_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{11.44}Si_{1.56}H_y$ after 3 h dehydrogenation at different dehydrogenation temperatures (T_d) (a) and relationship of Curie temperature T_C and T_d (b)



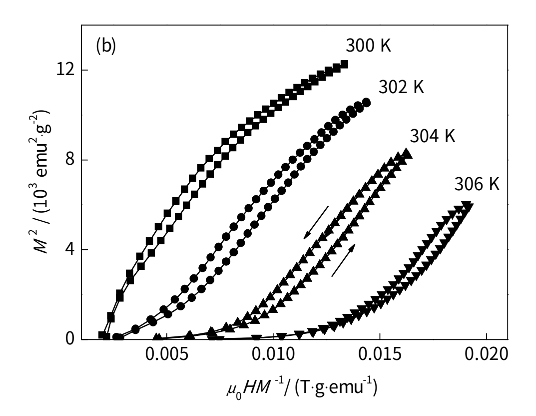
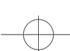
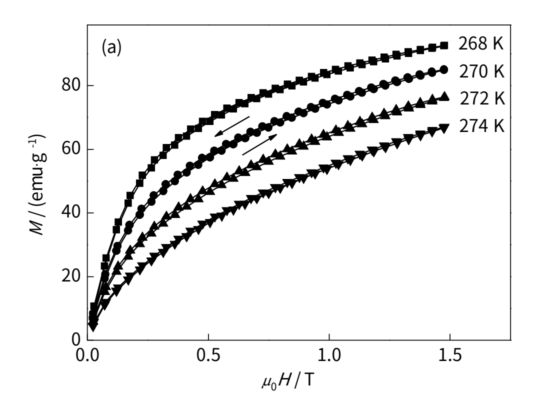


图5 $La_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{11.44}Si_{1.56}H_y$ 在200 ℃放氢3 h的等温磁化和Arrott曲线

Fig.5 M-H curves of $La_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{11.44}Si_{1.56}H_y$ after 3 h dehydrogenation at 200 ℃ (a) and Arrott plots (b) under increasing and decreasing fields





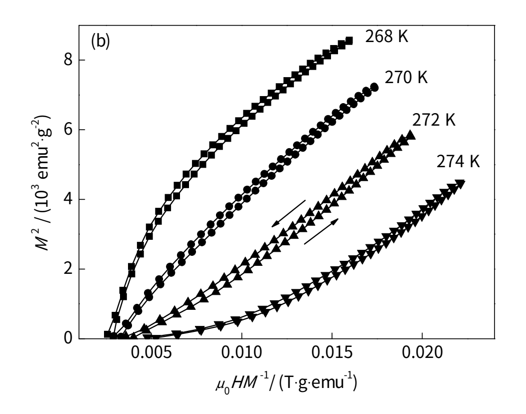


图6 $La_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{11.44}Si_{1.56}H_y$在250 ℃放氢3 h的等温磁化和Arrott曲线

Fig.6 *M-H* curves of $La_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{11.44}Si_{1.56}H_y$ after 3 h dehydrogenation at 250 ℃ (a) and Arrott plots (b) under increasing and decreasing fields

在最大磁场达到1.5 T时没有出现磁场引起的磁矩突变, 即没有出现明显的巡游电子变磁转变, 而且随着放氢温度的升高, 磁矩随着磁场的变化越来越慢, 即场致一级相变特性减弱, 同时磁滞也明显减小, 最大磁滞由200 ℃放氢时的3.55 J/kg减小到250 ℃放氢时的1.68 J/kg. 根据巡游电子s-d轨道模型, Arrott曲线的斜率可以用来描述样品的磁相变类型, 若在略高于T_C处, Arrott曲线的斜率为正, 则发生的相变为二级相变; 若出现了负斜率或是拐点, 则表明发生的相变为一级相变[23]. 从Arrott曲线可以看出, 200 ℃放氢的氢化物的Arrott曲线出现了拐点, 表明发生了场致的一级相变, 而250 ℃放氢的氢化物的Arrott曲线没有出现明显的拐点, 表明随着放氢温度的升高, 一级相变特性逐渐被弱化. 由于合金吸氢后成为颗粒状, 比表面积增加和内应力降低, 从而使滞后损耗减小[24]. 与La(Fe, Si)$_{13}$基合金中添加B元素的结果类似[25,26], B也是以间隙原子的形式进入到母合金当中, 随着B含量的增加, 合金的等温磁熵变值及磁滞逐渐减小, 场致一级相变特性逐渐变弱. 而温度对氢化物性能的影响更为突出, 随着放氢温度的升高, 一级相变特性逐渐变弱, 这与氢化物在较高温度条件下变得不稳定有关, 可能会引起晶格结构的剧烈变化, 从而使磁热性能发生大的改变.

根据Maxwell方程, 由等温磁化曲线计算了0~1.5 T的变化磁场下, 在不同温度放氢3 h后得到的氢化物的等温磁熵变, 结果如图7所示. 放氢温度为200, 210, 220, 230, 240和250 ℃时的等温磁熵变的最大值($-\Delta S_m^{max}$)分别为10.81, 9.84, 9.28, 9.99, 8.74和7.19 J/(kg·K). 可以看出, 当$T_d \leqslant 230$ ℃时, 放氢温度对合金等温磁熵变的影响较小, $-\Delta S_m^{max}$大约在

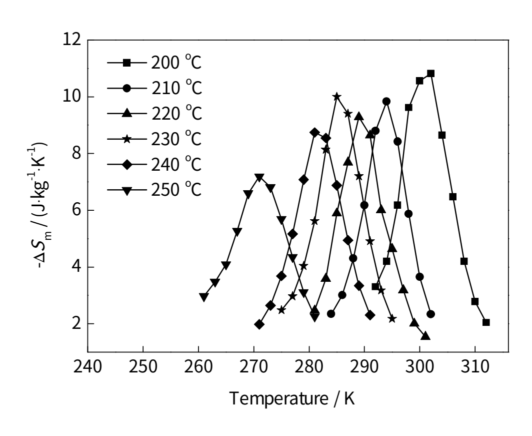
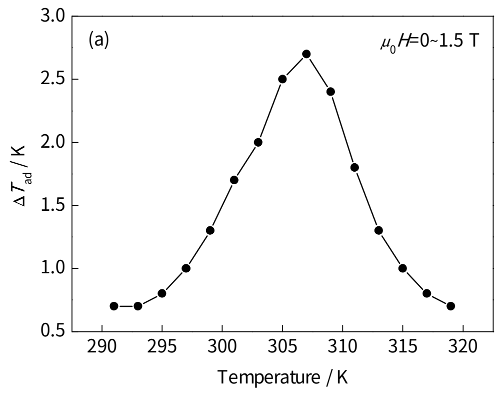


图7 $La_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{11.44}Si_{1.56}H_y$在不同温度放氢3 h的等温磁熵变曲线

Fig.7 ΔS_m of $La_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{11.44}Si_{1.56}H_y$ after 3 h dehydrogenation at different temperatures

10 J/(kg·K)左右; 当$T_d > 230$ ℃时, 合金的等温磁熵变随着放氢温度的升高明显降低, 当T_d=250 ℃时, 磁熵变值较低, 半高宽变宽, 一级相变特性弱化. 与原合金$La_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{11.44}Si_{1.56}$的$-\Delta S_m^{max}$ (13.75 J/(kg·K))相比, 由于吸氢使一级IEM转变减弱, 氢化物的等温磁熵变值均有所降低. 通过保持放氢时间不变, 调整放氢温度的途径可以达到调节氢化物T_C的目的. 但需要注意的是, 温度对合金的放氢性能有较大的影响, 放氢温度过高会导致氢化物的等温磁熵变明显降低, 因此放氢温度需要适当控制.

经过粉末粘结后获得了$La_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{11.44}Si_{1.56}H_y$柱状块体, 在0~1.5 T变化的磁场下, 通过直接测量和*M-H*曲线测量得到了绝热温变和等温磁熵变曲线, 结果如图8所示. 结果表明, 粘结体在室温附近具有较大的磁热效应, 在T_C=307 K处对应的ΔT_{ad}为2.7 K, ΔS_m为7.5 J/(kg·K). 其中T_C比粘结前的315 K有所降低, 可能是由于在固化时对粘结块体进行加



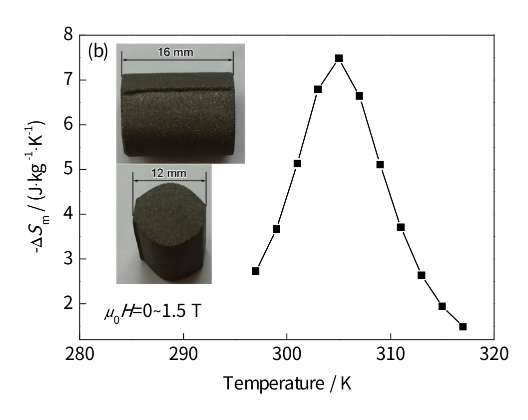


图 8 粘结 $La_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{11.44}Si_{1.56}H_y$ 的绝热温变和等温磁熵变曲线

Fig.8 Temperature dependences of adiabatic temperature change (ΔT_{ad}) (a) and ΔS_m (b) for the bonded $La_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{11.44}Si_{1.56}H_y$ (The insets in Fig.8b show the bonded samples)

热使H原子从块体中少量放出, 导致 T_C 有些降低; 由于制备过程中的粉末化及加入了少量的非磁性环氧树脂等因素的存在, 粘结后的磁体的磁热性能降低, 但仍大于同磁场下测得的La(Fe, Co, Si)$_{13}$的磁热性能[10,27], 如 $LaFe_{11}Co_{0.9}Si_{1.1}$ 在 T_C=295 K的 ΔT_{ad} 为1.5 K, $LaFe_{11}Co_{0.9}Si_{1.1}B_{0.25}$ 在 T_C=291 K的 ΔT_{ad} 为2.3 K, ΔS_m 为5.2 J/(kg•K). 所以, 可以通过粘结的方法获得具有不同Curie温度的块体氢化物制冷材料, 用来制备多层复合的磁工质用于磁制冷机中.

3 结论

(1) $La_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{11.44}Si_{1.56}$ 合金吸氢后仍保持 $NaZn_{13}$ 型立方结构, Curie温度 T_C 增加120 K, 达到室温附近; 由于间隙H原子进入合金晶格中, 导致合金的晶格常数增大, 一级巡游电子变磁转变特性减弱, 等温磁熵变值有所减小.

(2) 在放氢温度 T_d=200~250 ℃进行3 h放氢, T_C 随着 T_d 的增加近似线性的减小, 当 T_d=250 ℃时, T_C 降到0 ℃以下. 当 $T_d \leq$230 ℃时, 放氢温度对合金等温磁熵变的影响较小, 在0~1.5 T变化的磁场下, 等温磁熵变的最大值($-\Delta S_m^{max}$)大约在10 J/(kg•K)左右; 当 $T_d>$230 ℃时, $-\Delta S_m^{max}$ 随着放氢温度的升高明显降低, 当 T_d=250 ℃时, $-\Delta S_m^{max}$ 降到7.19 J/(kg•K), 等温磁熵变曲线半高宽变宽, 一级相变特性弱化. 由于放氢温度过高会导致氢化物的等温磁熵变明显降低, 因此放氢温度需要适当控制.

(3) 饱和 $La_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{11.44}Si_{1.56}H_y$ 粉体经研磨粘结成块状柱体, 获得了比La(Fe, Co, Si)$_{13}$大的磁热性能, 在0~1.5 T外加磁场下, 绝热温变和等温磁熵变的最大值分别达到2.7 K和7.5 J/(kg•K).

参考文献

[1] Pecharsky V K, Gschneidner Jr K A. *Phys Rev Lett*, 1997; 78: 4494

[2] Hu F X, Shen B G, Sun J R, Cheng Z H, Rao G H, Zhang X X. *Appl Phys Lett*, 2001; 78: 3675

[3] Fujieda S, Fujita A, Fukamichi K. *Appl Phys Lett*, 2002; 81: 1276

[4] Tegus O, Brück E, Buschow K H J, de Boer F R. *Nature*, 2002; 415: 150

[5] Zhang M, Liu D M, Liu C X, Huang Q Z, Wang S B, Zhang H, Yue M. *Acta Metall Sin*, 2013; 49: 783
(张 孟, 刘丹敏, 刘翠秀, 黄清镇, 王少博, 张 虎, 岳 明. 金属学报, 2013; 49: 783)

[6] Dung N H, Ou Z Q, Caron L, Zhang L, Cam Thanh D T, de Wijs G A, de Groot R A, Buschow K H J, Brück E. *Adv Energy Mater*, 2011; 1: 1215

[7] Krenke T, Duman E, Acet M, Wassermann E F, Moya X, Manosa L, Planes A. *Nat Mater*, 2005; 4: 450

[8] Shen J, Li Y X, Sun J R, Shen B G. *Chin Phys*, 2009; 18B: 2058

[9] Balli M, Fruchart D, Gignoux D. *J Phys: Condens Matter*, 2007; 19: 236230

[10] Cheng J, Liu G D, Huang J H, Liu C L, Jin P Y, Yan H W. *J Rare Earths*, 2013; 31: 1163

[11] Li F A, Song L, Bao L H, Hasi C L, Tegus O, Huang J H. *Acta Metall Sin*, 2008; 44: 371
(李福安, 松 林, 包黎红, 哈斯朝鲁, 特古斯, 黄焦宏. 金属学报, 2008; 44: 371)

[12] Chen Y F, Wang F, Shen B G, Hu F X, Cheng Z H, Wang G J, Sun J R. *Chin Phys*, 2002; 11: 741

[13] Fujita A, Fujieda S, Fukamichi K, Yamazaki Y, Iijima Y. *Mater Trans*, 2002; 43: 1202

[14] Fujita A, Fukamichi K. *J Alloys Compd*, 2005; 404: 554

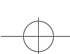
[15] Barcza A, Katter M, Zellmann V, Russek S, Jacobs S, Zimm C. *IEEE Trans Magn*, 2011; 47: 3391

[16] Krautz M, Moore J D, Skokov K P, Liu J, Teixeira C S, Schafer R, Schultz L, Gutfleisch O. *J Appl Phys*, 2012; 112: 083918

[17] Zimm C, Jacobs S. *J Appl Phys*, 2013; 113: 17A908

[18] Legait U, Guillou F, Kedous-Lebouc A, Hardy V, Almanza M. *Int J Refrigeration*, 2014; 37: 147

[19] Balli M, Sari O, Mahmed C, Besson C, Bonhote P, Duc D, Forchelet J. In: Egolf P W, ed., *4th IIF-IIR Int Conf on Magnetic Refrig-*



eration at Room Temperature, Paris: Institute of Refrigeraton and Institut International du Froid of France, 2010: 313

[20] Tusek J, Kitanovski A, Tomc U, Favero C, Poredos A. *Int J Refrigeration*, 2014; 37: 117

[21] Zhang H, Shen B G, Xu Z Y, Zheng X Q, Shen J, Hu F X, Sun J R, Long Y. *J Appl Phys*, 2012; 111: 07A909

[22] Chen Y F, Wang F, Shen B G, Wang G J, Sun J R. *J Appl Phys*, 2003; 93: 1323

[23] Yamada H. *Phys Rev*, 1993; 47B: 11211

[24] Huang J H, Sun N K, Liu C L, Ge Y M, Zhang T, Liu F, Si P Z. *Acta Metall Sin (Engl Lett)*, 2014; 27: 27

[25] Chen X, Chen Y G, Tang Y B. *J Alloys Compd*, 2011; 509: 2864

[26] Pathak A K, Basnyat P, Dubenko I, Stadler S, Ali N. *J Appl Phys*, 2009; 106: 063917

[27] Balli M, Fruchart D, Sari O, Gignoux D, Huang J H, Hu J, Egolf P W. *J Appl Phys*, 2009; 106: 023902

(责任编辑:罗艳芬)

